

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 661.183.2 (088.8)

Р.С. ШЕВЧЕНКО, Н.И. БОГДАНОВИЧ, Л.Н. КУЗНЕЦОВА, Г.В. ДОБЕЛЕ

Шевченко Роман Сергеевич родился в 1974 г., окончил в 1996 г. Архангельский государственный технический университет, аспирант кафедры лесохимических производств Архангельского государственного технического университета. Имеет 5 печатных работ в области изучения пиролиза отходов переработки древесины с получением ферромагнитных адсорбентов.



Богданович Николай Иванович родился в 1943 г., окончил в 1969 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, профессор, заведующий кафедрой лесохимических производств Архангельского государственного технического университета. Имеет более 180 печатных трудов в области изучения пиролиза древесины и отходов ее химической и механической переработки с получением адсорбентов для очистки сточных вод и газовых выбросов, а также адсорбционных методов очистки сточных вод и переработки осадков.

**ФОРМИРОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ
ФЕРРОМАГНИТНЫХ АДСОРБЕНТОВ
ПРИ ПИРОЛИЗЕ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ
В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III)**

Предложен метод синтеза ферромагнитных адсорбентов; отражены преимущества данного метода по отношению к уже существующим; установлена зависимость магнитных и сорбционных характеристик от условий синтеза адсорбентов; показана возможность использования данных адсорбентов для очистки сточных вод ЦБП.

The synthesis method for ferromagnetic adsorbents has been proposed. The advantages of the given method to the ones already

existing are reflected. The dependence of magnetic and sorption characteristics on the synthesis conditions of adsorbents are stated. The possibility of using the adsorbents in question for purification waste water of pulp-and-paper production.

Ферритизированные активные угли можно использовать в качестве магнитоуправляемых адсорбентов, что позволит интенсифицировать процесс отделения твердой фазы от жидкости обычными методами магнитной сепарации [18]. При этом магнитные и сорбционные свойства модифицированных адсорбентов зависят от количества и состава введенных железосодержащих частиц, условий получения и вида исходного сырья [2,15].

Существующие способы синтеза ферромагнитных адсорбентов можно условно разделить на два основных типа: первый – модификация промышленных активных углей соединениями железа с последующим восстановительным отжигом, второй – пиролиз металлополимеров на основе синтетических смол и других органических материалов, импрегнированных солями железа.

К методам синтеза адсорбентов по первому типу относится получение ферритизированных активных углей [10] на основе высокопористых углеродных сорбентов СУА, СКС, СКН из макросетчатых сополимеров стирола и дивинилбензола. К этому типу относится и синтез железосодержащих адсорбентов, основанный на пропитке промышленных адсорбентов КАД-йодный, АГ-3, САУ растворами солей железа с последующим отжигом в инертной атмосфере [13]. Основой для получения железосодержащих адсорбентов служит синтетический уголь сферической грануляции типа СУА [16]. Для введения соединений железа в поры активного угля проводят многократную обработку исходного угля растворами оксалата железа (III) с последующим термическим разложением осажденных в порах соединений до оксидов железа.

Синтез ферромагнитных адсорбентов по второму типу осуществляют пиролизом металлополимеров на основе высокодисперсного электролитического железа и двух полимеров: органического – фенолформальдегидной смолы, кремнийорганического – полидиметилфенилсилсеквиоксана [8]. Синтезированы [12] углеродные волокна, содержащие биметаллическую фазу железо (III) – кобальт (II) путем пропитки гидратцеллюлозы растворами хлоридов железа (III) и кобальта (II), а также хлорида железа и нитрата кобальта с последующим пиролизом в токе инертного газа. Методом пиролиза гидратцеллюлозы, обработанной солями железа, получены железоугольные волокна [5].

Таким образом, в настоящее время существует достаточно большое количество методов синтеза адсорбентов, обладающих магнитными свойствами. Однако практическая реализация большинства из них затруднена в связи с высокой стоимостью исходных реагентов и сложностью технологического оформления процессов.

Нами предложен способ получения ферромагнитных адсорбентов на основе отходов переработки древесины [14], который включает в себя обработку органического материала солями железа (III) и щелочью с последующей отмывкой водорастворимых соединений и пиролиз в среде парогазов.

В качестве исходного сырья использовали гидролизный и сульфатный лигнины, измельченные древесные материалы (опилки, мука), осадки сточных вод. Органический материал обрабатывали сульфатом железа (III), рН корректировали гидроксидом аммония. Образующиеся при реагентной обработке гидроксиды и другие активные окислительно-восстановительные системы на основе железа могут взаимодействовать с функциональными группами органического материала (особенно лигнина) уже на стадии подготовки к пиролизу. На данный процесс значительное влияние оказывает рН среды: с его увеличением прочность связи между аморфным гидроксидом железа (III) и функциональными группами органической части возрастает [21]. При термообработке вводимые соединения железа активируют углеродную матрицу, а сами превращаются в смесь оксидов и восстановленного железа. Для получения магнитовосприимчивых адсорбентов необходимо, чтобы железосодержащая часть была представлена веществами, проявляющими сильные магнитные свойства (ферро-и ферримагнетизм). Такими свойствами обладают α -Fe и Fe_3O_4 (γ - Fe_2O_3). Магнетит (Fe_3O_4) и маггемит (γ - Fe_2O_3) имеют сходную кристаллическую структуру типа шпинели. Другие оксиды железа (вюстит – FeO, гематит – α - Fe_2O_3) проявляют слабые магнитные свойства и относятся к антиферромагнетикам [17]. При температуре выше 727 °С в системе железо – углерод возможно образование неферромагнитной фазы – аустенита (γ -Fe) [4]. Установлено [11], что величина магнитного поля, в котором достигается насыщение, увеличивается при уменьшении размеров частиц, и насыщение намагниченности ансамбля частиц ферромагнетиков различной дисперсности контролируется частицами наименьшего размера. Как известно [12], восстановление оксидов железа протекает с участием углеродного остатка в интервале температур 400...600 °С, дальнейшее повышение температуры до 900 °С приводит к увеличению частиц восстановленной фазы, совершенствованию ее структуры. Одновременно с возникновением фазы α -Fe происходит формирование турбостратного (двумерно-упорядоченного) углерода и упорядочение углеродного скелета [6].

Пиролиз целлюлозных материалов в присутствии гидроксида железа (III) при температуре до 600 °С сопровождается образованием в продуктах карбонизации только Fe_3O_4 . Дальнейшее увеличение температуры до 800...900 °С приводит к восстановлению железа до FeO и Fe⁰, причем в продуктах карбонизации зафиксированы все три фазы. Очевидно, в данном случае проявляется дефицит органической углеродной составляющей для полного восстановления магнетита.

Для препаратов лигнина, содержащих гидроксид железа (III) и карбонизованных при температуре до 600 °С, Fe-составляющая также пред-

ставлена Fe_3O_4 , который уже при $700\text{ }^\circ\text{C}$ полностью восстанавливается до FeO . Повышение температуры пиролиза до $900\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к дальнейшему восстановлению железа до Fe^0 (в форме мартенсита) [7]. При карбонизации лигнина металлическое железо представляет собой пересыщенный раствор $\alpha\text{-Fe-C}$ в тетрагональной форме (в отличие от кубической формы, отмеченной у целлюлозных систем), что указывает на специфичность поведения лигнина при карбонизации и формировании кристаллических структур железа.

Нами была прослежена взаимосвязь магнитной восприимчивости A образцов (определенной по методу магнитных моментов) и температуры пиролиза T (интервал $640\text{...}840\text{ }^\circ\text{C}$), при дозировке сульфата железа от 10 до 30 % (в пересчете на Fe_2O_3 для адсорбентов на основе древесных опилок, гидролизного и сульфатного лигнинов. Образцы обработаны в режиме осаждения из аммиачного буферного раствора (рис. 1, *a*) и пропитки (рис. 1, *б*).

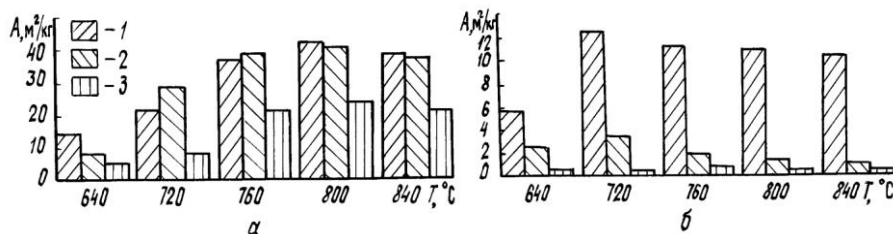


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости A от температуры пиролиза T (мас. доля сульфата железа 30 %) для образцов, полученных в режиме осаждения (*a*) и пропитки (*б*): 1 – древесные опилки; 2 – гидролизный лигнин; 3 – сульфатный лигнин

Как видно из представленных на рис. 1 графиков, синтез ферромагнитных адсорбентов в режиме пропитки показал свою несостоятельность. Введение гидроксидов железа в сырье в режиме осаждения резко повышает как магнитные, так и сорбционные свойства адсорбентов [19]. Существенное влияние оказывает вид сырья. Магнитная восприимчивость уменьшается в ряду опилки – гидролизный лигнин – сульфатный лигнин, причем с увеличением дозировки сульфата железа до 30 % и температуры пиролиза до $760\text{...}840\text{ }^\circ\text{C}$ разница между магнитными свойствами адсорбентов на основе опилок и гидролизного лигнина нивелируется. Возрастание дозировки железосодержащей составляющей в угле до 20...30 % или температуры пиролиза до $760\text{...}840\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к росту магнитной восприимчивости (рис. 1, *a*), что связано с восстановлением оксидов железа до $\alpha\text{-Fe}$ [12].

Для определения областей условного оптимума формирования сорбционных и магнитных свойств и изучения совместного влияния независимых переменных дальнейшее исследование вели методом планированного эксперимента с применением центрального композиционного ротатабельного равномерного плана второго порядка. В качестве варьируемых факторов использовали следующие режимные параметры: pH обработки, дозировка сульфата железа, температура пиролиза. Поверхности отклика (рис. 2) получены при фиксированном значении температуры пиролиза (древесная мука

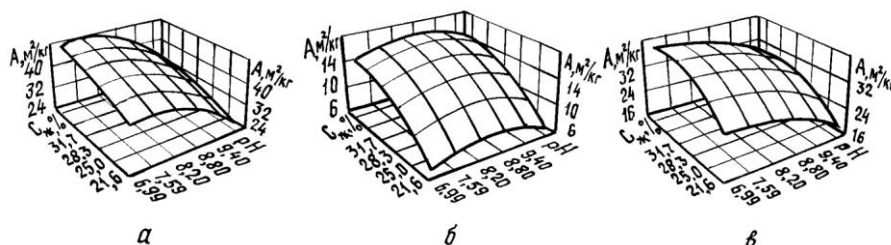


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости A от условий получения образцов: a – ДМ, b – АИ, v – ГЛ

(ДМ) – 860 °С, активный ил (АИ) и гидролизный лигнин (ГЛ) – 840 °С) и напряженности магнитного поля 4000 Гс (дальнейшее увеличение напряженности не приводило к росту магнитной восприимчивости).

Как видно из представленных на рис. 2 поверхностей, увеличение дозировки сульфата железа $C_{ж}$ во всех случаях приводит к росту магнитной восприимчивости. Изменение рН обработки оказывает неоднозначное влияние: в случае использования древесной муки и гидролизного лигнина (рис. 2, a , v) при увеличении рН магнитная восприимчивость уменьшается, в случае применения активного ила проходит через максимум (рис. 2, b).

При синтезе ферромагнитных адсорбентов путем восстановительного отжига активных углей, пропитанных солями железа (III), и пиролиза органического материала (древесных опилок, лигнинов, полимерных соединений) в присутствии гидроксида железа (III) распределение агломератов железа в науглероженном материале различно. В первом случае дисперсное железо будет располагаться на поверхности пор активного угля [10], во втором, скорее всего, распределится в объеме углеродной матрицы. Соответственно и влияние железосодержащей составляющей на формирование пористой структуры сорбентов в этих случаях неодинаково. Так, в работах [13, 19] делается вывод о блокировании железосодержащими частицами части объема микропор. Однако при высоких температурах, начиная с 450...470 °С, становится возможным взаимодействие образующихся в порах активных углей гидроксидов железа, частиц Fe_2O_3 и Fe_3O_4 с углеродом матрицы, приводящее к появлению газообразных оксидов углерода [9]. Кроме того, образующиеся при восстановительном отжиге частицы железа катализируют реакции взаимодействия углерода с водородом и продуктом восстановления оксидов железа – молекулами воды [20], что вызывает увеличение объема пор у ферритизированных углей по сравнению с исходными. При этом обнаруживается характерная для каталитических процессов зависимость эффекта от количества и дисперсности частиц катализатора.

Вводимый нами в образцы гидроксид железа, как уже отмечалось, в процессе карбонизации приводит к химической активации углеродной матрицы, что увеличивает сорбционную активность науглероженного материала. Полученные адсорбенты по известным методикам анализировали на сорбцию йода и метиленового голубого (рис. 3).

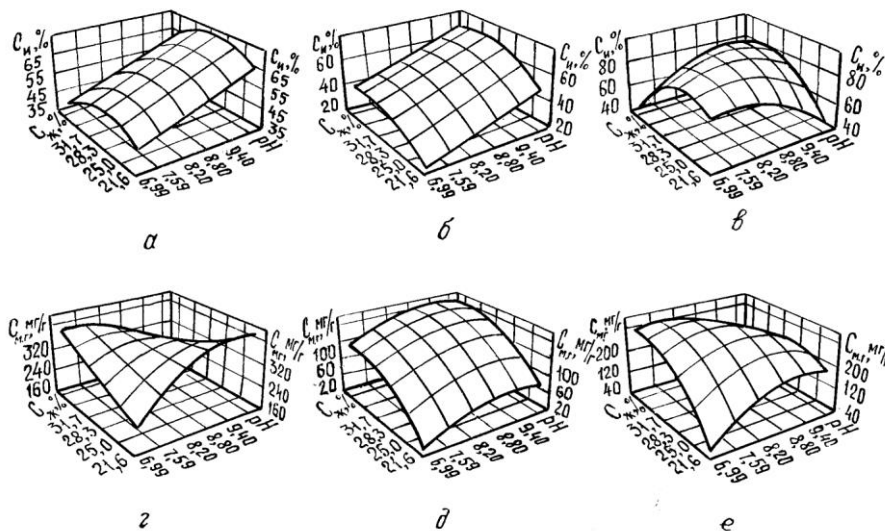


Рис. 3. Зависимость сорбции йода C_i (а – в) и метиленового голубого $C_{м.г}$ (г – е) от условий получения образцов: а – ДМ, б – АИ, в – ГЛ

Как видно из приведенных поверхностей отклика, отражающих зависимость сорбционных свойств от условий получения, для образцов, синтезированных из древесной муки и активного ила, увеличение pH обработки приводит к росту сорбции йода C_i (рис. 3 а, б) и метиленового голубого $C_{м.г}$ (рис. 3, д). При возрастании дозировок сульфата железа в этих случаях сорбционная активность по йоду (рис. 3, а, б) проходит через максимум, а по метиленовому голубому (рис. 3, д) достигает максимума в области высоких pH. Поверхность отклика, характеризующая сорбцию метиленового голубого образцов на основе древесной муки (рис. 3, з), имеет седловидный характер с максимумом в области высоких значений pH и низких дозировок. Для образцов на основе гидролизного лигнина сорбция йода имеет максимум в центре плана (рис. 3, в), а сорбция метиленового голубого (рис. 3, е) – в области высоких дозировок железа при нейтральном pH.

Полученные адсорбенты также применяли для очистки промышленных стоков Соломбальского ЦБК. Степень очистки оценивали по снижению ХПК и БПК₅ сточной воды после обработки ее адсорбентом (расход адсорбента 1 г/дм³). Исходные сточные воды имели следующие показатели загрязненности: ХПК – 373 мг/л, БПК₅ – 128 мг/л. В качестве образца сравнения использовали промышленный уголь марки ОУ-А [1, 3]. Увеличение дозировки сульфата железа в образцах привело к возрастанию степени очистки сточных вод по БПК₅ и ХПК (рис. 4).

Увеличение pH обработки на стадии подготовки неоднозначно влияет на формирование сорбционных свойств: при использовании древесной муки (рис. 4, а) степень очистки по ХПК имеет максимум, степень очистки по БПК₅ возрастает в области высоких дозировок сульфата железа и уменьшается в области низких (рис. 4, з); для образцов из активного ила (рис. 4, б, д)

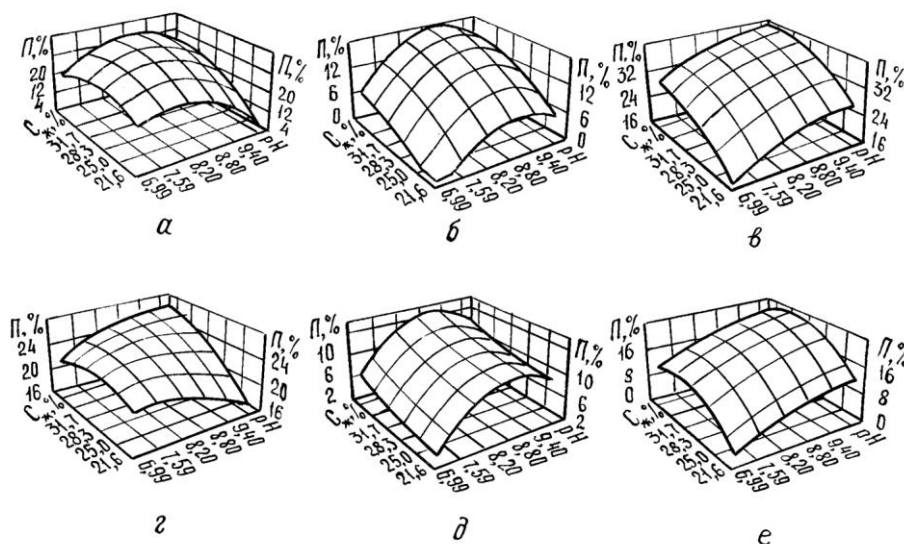


Рис. 4. Зависимость степени очистки P по ХПК ($a - в$) и БПК₅ ($d - e$) от условий получения образцов: a – ДМ, b – АИ, $в$ – ГЛ

степень очистки по ХПК и БПК₅ имеет максимум и возрастает с увеличением дозировки железа. При использовании гидролизного лигнина (рис. 4, $в, e$) повышение дозировки сульфата железа и pH обработки приводит к росту степени очистки по ХПК, при этом степень очистки по БПК₅ (рис. 4, e) имеет максимум.

Очевидно, что использовать данные по сорбции метиленового голубого и йода для косвенной оценки степени очистки сточных вод нельзя, так как данные сорбаты по своей природе отличаются от загрязнений, присутствующих в промышленных стоках.

Адсорбционные и магнитные характеристики получаемых ферромагнитных адсорбентов в зависимости от условий обработки изменяются разнонаправленно, за исключением образцов из активного ила (см. рис. 2, b и рис. 4, b, d). Оптимальный адсорбент должен обладать магнитной восприимчивостью, достаточной для извлечения его магнитной сепарацией. Это значение определяется мощностью применяемого сепаратора. Пористая структура адсорбента зависит от условий обработки и режима пиролиза и варьируется в достаточно широких пределах.

Полученные нами образцы ферромагнитных адсорбентов снижают загрязненность сточных вод по ХПК и БПК₅ на уровне промышленно выпускаемых сорбентов ОУ-А и могут быть использованы в связи с возможностью их легкого отделения от очищаемой среды методами магнитной сепарации. Лучшие образцы характеризуются следующими показателями: сорбция метиленового голубого – до 360 мг/г, йода – до 120 %; магнитная восприимчивость при напряженности магнитного поля 4000 Гс – до

38 А·м²/кг; объем адсорбирующих пор по данным низкотемпературной адсорбции азота – 0,58 см³/г (из них объем микропор – 0,26 см³/г); общая поверхность по БЭТ для отдельных образцов – более 600 м²/г, поверхность мезопор – 200 м²/г.

Следовательно, ферромагнитные адсорбенты можно рекомендовать к применению на стадии подготовки сточных вод к биологической очистке для извлечения загрязнений, ингибирующих процесс, а также для очистки в режиме биосорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Богданович Н.И., Шевченко Р.С., Кузнецова Л.Н. Очистка сточных вод ферромагнитными адсорбентами на основе гидролизного лигнина // Тез. докл. Росс. научн.-техн. конф. «Экология - 98». - Архангельск, 1998. - С. 58. [2]. Богданович Н.И., Шевченко Р.С., Кузнецова Л.Н. Ферромагнитные адсорбенты из технических лигнинов // Матер. IV Всерос. симп. «Актуальные проблемы сорбционных процессов». - М.: ИФХ РАН, 1998. - С.50. [3]. Богданович Н.И., Шевченко Р.С., Соколов О.М. Синтез и применение ферромагнитных адсорбентов из отходов для очистки сточных вод ЦБП // Тез. докл. III Всероссийского совещания «Лесохимия и органический синтез». - Сыктывкар, 1998. - С.157. [4]. Дьяченко С.С. Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах. - М.: Металлургия, 1982. - 128 с. [5]. Ермоленко И.Н., Гулько Н.В., Сафонова А.М. Влияние вида противоиона на термическое разложение железосодержащей гидратцеллюлозы // Химия древесины. - 1986. - № 2. - С.83-88. [6]. Ермоленко И.Н., Сафонова А.М., Малашевич Ж.В. Исследование структуры металлоугольных волокон, полученных на основе солей окисленной целлюлозы // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1972. - №6. - С.60-66. [7]. Идентификация оксидов железа в продуктах карбонизации целлюлозы и лигнина / Г.В. Добеле, Н.И. Богданович, Н.А. Миронова и др. // Химия древесины. - 1991. - № 6. - С.47-50. [8]. Магнитные свойства ферромагнитных адсорбентов / Т.В. Чубарь, М.М. Хворов, Ф.Д. Овчаренко, Ю.И. Химченко // Коллоид. журн. - 1981. - № 3. - С.535-539. [9]. Механизм и кинетика восстановления металлов / Под ред. А.М. Самарина - М.: Наука, 1970. - 248 с. [10]. Пастушенко О.Н., Шкловская Н.И. Изменение пористой структуры ферритизированных активных углей // Журн. физ. химии. - 1993. - Т.67, № 10. - С.2073-2076. [11]. Петров Ю.И. Физика малых частиц. - М.: Наука, 1983. - 360 с. [12]. Сафонова А.М., Титова Л.В., Щуревич О.А. Формирование структуры и свойств углеродных волокон, содержащих биметаллическую фазу: Со-Fe // Журн. прикладн. химии. - 1997. - Т.70, вып.2. - С.237-239. [13]. Свядош Ю.Н. Синтез и исследования ферромагнитных адсорбентов // Тр. ГНИИПИ по обогащению руд цветных металлов. - Алма-Ата, 1971. - С.166-168. [14]. Синтез магнитовосприимчивых углеродминеральных адсорбентов на основе отходов переработки древесины / Н.И. Богданович, Г.В. Добеле, Р.С. Шевченко, Л.Н. Кузнецова // Теоретические основы сорбционных процессов: Матер. III Национал. симп. - М.: ИФХ РАН, 1997. - с. 46. [15]. Синтез ферромагнитных адсорбентов на основе измельченных древесных материалов / Р.С. Шевченко, Н.И. Богданович, Л.Н. Кузнецова, О.М. Соколов // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: Сб. научн. тр. АГТУ. - Архангельск: РИО АГТУ, 1998. - Вып. IV. - С.97-103. [16]. Ставицкая О.Н., Оранская Е.И.,